

戦略的創造研究推進事業 ACCEL

研究開発課題

「エレクトライドの物質科学と応用展開」

研究開発終了報告書

研究代表者 氏名 細野 秀雄

プログラムマネージャー 氏名 横山 壽治

1. 研究開発成果

1-1. 実施概要

エレクトライド（電子化物）という新しい概念の物質を、基礎科学の開拓から明らかになったユニークな物性を活用し、アンモニア合成触媒や炭酸ガスの資源化などの化学反応や、有機ELの実用化に大きく貢献する透明で低仕事関数（金属リチウム並み）をもつ電子注入層などへの応用を図ることを主眼に置いて研究を進めるとともに、新規エレクトライドなどの新物質の発見に繋がる物質探索を進めた。

1) 化学反応への応用

・Ru/C12A7 エレクトライド触媒上で、既存の触媒では律速過程であった窒素分子の切断が速やかに進行し、それに続く N-H 結合生成が律速過程になっていることを明らかにした。また、C12A7 エレクトライドが H を H⁻としてケージの中に包接できるため、Ru 触媒に共通の欠点であった水素被毒が抑制できた(図 1, Nature Commun. 2015, 6, 6731)。

この触媒の特徴をコンセプトとして抽出し、それを先鋭化できる物質と選択した Ca₂NH や CaH₂ 等のヒドリド化合物に Ru を担持すると、Ru/C12A7 よりも低温で高いアンモニア合成活性を示し、ヒドリドイオン(H⁻イオン)が関与する新たな反応メカニズムを見いだした(Chem. Sci. 2016, 7, 4036)。さらに、Ru/Ca(NH₂)₂ 触媒が 300°C 程度の低温条件下で、従来の Ru 触媒よりも 10 倍以上高い触媒活性を示し、700 時間の耐久試験にも耐える安定な触媒であることを見いだした (ACS Catal. 2016, 6, 7577)。

Ru/Ca(NH₂)₂ 系触媒に少量の Ba を添加すると、300°C 以下の低温領域で、従来の Ru 触媒の 100 倍、工業鉄触媒よりも数倍高い触媒活性を示すことを発見した。本触媒では、NH₂-欠陥が表面に形成されやすいだけでなく、反応中に自己組織的に担体がメソポーラス構造に変化するとともに、コアシェル構造の Ba-Ru ナノ粒子が形成されることで高い触媒活性が発現することを明らかにしている(Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57, 2648)。

・アンモニア合成活性を示す触媒の局所構造等の観察が可能な in situ EXAFS 測定の研究環境を整備し、特に、高活性な触媒において Ru-N 結合を見出し、そのアンカー効果を理解することが出来た。また、金属間化合物系で見出したエレクトライド物質の一つ LaCoSi が他の活性金属の担持なしで優れたアンモニア合成触媒になることを見出し、固体では稀な“hot atom 機構”で反応が進行している可能性を示した (Nature Catalysis 2018, 1, 178)。金属間化合物の構成元素間での電子供与による高活性発現という概念を証明するため XAFS 解析を実施した。LaCoSi 系での La から Co への電子供与、YRu₂ 系での Y から Ru への電子供与 (T. Ogawa, et al., J. Phys. Chem. C, 印刷中) を XAFS のピークシフトやエッジシフトによって観測、証明した。これにより、従来の担体と担持触媒粒子の電子授受という枠組みでなく、一つの化合物内での電子授受によって触媒活性を高めるといった新しい概念の触媒設計が加速すると期待される。

・エレクトライド触媒を用いたアンモニア合成触媒反応において、生成物となるアンモニアを反応系から分離膜を通して回収しながら反応を行うことにより反応の平衡制約を回避し、反応条件の低圧化、高収率化を図る革新的な反応分離プロセスの開発を行った。本開発においては、アンモニアを選

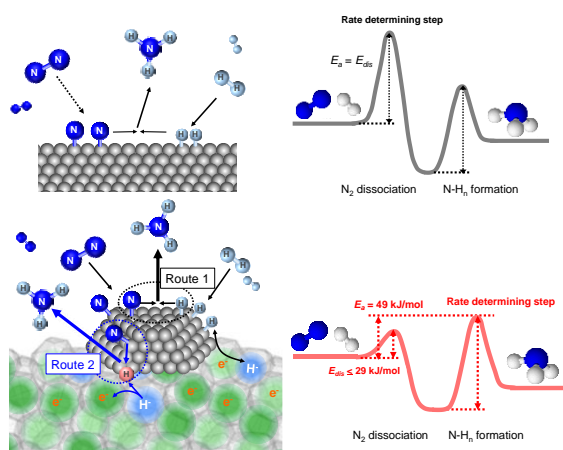


図 1. 既存触媒と Ru/C12A7:e-触媒によるアンモニア合成メカニズムの違い

択的に透過させる分離膜としてはゼオライト膜が有効であることを見出し、300°Cを超える高温領域でも安定して窒素、水素、アンモニアの混合ガスからアンモニアガスを高選択的に透過させる分離膜の開発に成功した。また、エレクトライド触媒を用いると、340°C、5MPaといった低温・低圧下においても、出口アンモニア濃度が約7%に達する反応条件を見出した。更には、プロセスシミュレーションによる実用性・経済性を評価した結果、エレクトライド触媒を用いた反応分離プロセスは、既存のハーバーボッシュプロセスに対して大幅に製造時の変動費メリットがある革新的な省エネプロセスに成り得ることを明らかにした。膜分離反応モジュールを組み込んだ反応プロセスの実証については、高圧ベンチスケールプラントを設計・制作し、膜分離反応プロセスを用いることにより平衡転化率を超えるアンモニア合成を実証した。

・C12A7エレクトライド上に、RuやRu-Fe合金ナノ粒子などを固定化した触媒を用いると、不飽和アルデヒドや、複素環式化合物の選択水素化反応に対して高い触媒活性および選択性を示すことを見いだした(*Chem. Sci.* 2016, 7, 5969)。同じく金属間化合物系エレクトライド物質のLaCuSiが、ニトロベンゼンの選択水素化反応に優れた触媒性能を示すことを見いだした(*J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 17089)。

・東工大開発触媒をもとに on site 型アンモニア合成プロセスの開発を目的としたベンチャーのつばめBHB社が設立され、実用化検討を開始した。

2)電子材料への応用

1)デバイス化技術開発

<ディスプレイ(テレビ、携帯電話用表示パネル)や照明などの、有機EL素子に必要な低仕事関数材料として、性能向上、低価格化に貢献>

・有機EL素子の低電圧駆動(低消費電力化)には、有機発光層へ効率良く電子を注入する材料(電子注入材料)が不可欠である。電子注入材料は、Li、Caなど、仕事関数の小さい材料が用いられるが、安定性が非常に低く、生産上の課題となっていた。本研究で開発された、アモルファスC12A7エレクトライド薄膜は、透明、低仕事関数かつ化学的に安定であり、課題であった次世代有機EL(逆構造素子)を実現する鍵となる新材料である。本研究では、開発した薄膜を有機EL素子の電子注入層として用いることで、これまで安定した材料がなく実現困難であった、逆構造有機EL素子を実現できることを初めて見出した。

・また、本研究では、有機EL素子の機能発現の為に重要な機能を担う、電子輸送材料として、無機材料である非晶質ZnO-SiO₂膜を開発した。本材料は、既存の有機材料と比較して、安価に薄膜形成が可能であることに加え、電子移動度が高いことから厚膜化が可能であり、また、高い化学的安定性を持つ。いずれも、有機ELパネルの低コスト化を可能とする特性である。さらに、金属やITOとの接触抵抗が小さいという特異的な特性を示し、有機EL素子の低消費電力化に有用である。

・さらに、本研究では、ディスプレイの駆動に用いられる、薄膜トランジスタ(TFT)の活性層用材料として、新たに、耐光性酸化半導体(U-TAOS, Ultra Transparent Amorphous Oxide Semiconductor)を開発した。本材料は光照射下においても安定特性を持つので、これまでの酸化半導体では困難であった、ディスプレイのさらなる低コスト化や透明ディスプレイへの応用が可能である。

・酸化エレクトライド(C12A7:e⁻)から発光層への電子注入効率を高めるために、電子親和力の高いホスト材料を開発した。開発したホスト材料を、酸化エレクトライドを用いた逆構造型の有機EL素子に用いた結果、従来のホスト材料と比較して優れた特性が得られることが分かった。これらホ

スト材料の開発と並行して、発光材料の開発も行ない、LED や量子ドットに匹敵する高色純度を示す熱活性化遅延蛍光材料の開発に成功した。

2) 実用化サイズのスパッタリング用ターゲット開発

＜ディスプレイ産業向けの大型ターゲット材製造技術を確立＞

・新規の薄膜を工業的に利用するには、スパッタリング成膜に用いられるターゲット材が必要である。これらのターゲット材には、大型化、電子伝導性、緻密性、均質性、耐久性などの各要求特性を兼ね備える必要がある。本研究では、アモルファス C12A7 エレクトライド薄膜の成膜用に、高電子密度の結晶 C12A7 エレクトライドのターゲット材、および、非晶質 ZnO・SiO₂ 膜向けに、ZSO ターゲット材を開発するとともに、ターゲット材製造に必要な工業プロセスの確立を行った。

3) 物質科学

・マテリアルゲノムアプローチによる新規エレクトライドの探索を実施し、Ca₂N 以外に Y₂C、Tb₂C、Gd₂C 等が 2 次元エレクトライドの候補物質であることを見出し (Phys.Rev X、Chem.Mat.などに掲載)、実際に合成してそれらの解析によりそれを実証した。更に、MgB₂ 型化合物 AeAlSi (Ae = Ca, Sr, Ba)、や Y₅Si₃、Y₅Ge₃、Sr₅P₃、LaScSi 等の金属間化合物系で新規エレクトライドを探索し、合成した (JACS, Adv.Mater.などに掲載)。これらの新規エレクトライドに、Ru を担持した触媒は良好なアンモニア合成活性を示した。また、1 次元エレクトライド物質 Nb₅Ir₃O が Tc=10.5K の超伝導体であることを見出した (npj Quantum Materials 掲載)。これが C12A7:e に続く 2 例目の電子化物超伝導体である。

・C12A7 電子化物ガラスが、酸素イオンの 3% を電子に置き換えただけで、バルクのガラス転移温度 100°C 以上も低下する現象を実験と計算によって初めて明らかにした論文が、米国科学誌 Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America に掲載された。

・C12A7 に THz 波を照射すると、可視発光が生じるという波長が 1 万分の 1 になる極めて稀な上方変換が生じることを発見した。ケージ中の酸素イオンの振動の強制励起により、酸素の電子励起状態が誘起され、そこからの発光であることがわかった。この成果は ACS Nano に掲載された。計算の部分は PNNL と共同でおこなった。

2. 社会実装／実用化に向けた取組

2-1. 実施概要

1) 化学反応への応用

① オンサイト型アンモニア合成プロセス

・ACCEL 成果の東工大開発触媒をもとに、UMI、味の素、および東工大関係者にて、実用可能性を評価したのち、on site 型アンモニアプロセスの開発を目的としたベンチャーのつばめ BHB 社を設立し、技術の早期完成を目標に実用化検討を開始した。なお、最近になりアンモニア合成触媒の研究が活発化したため、競争優位を保つため高性能触媒の開発を継続して実施するとともに、in situ XAFS 解析、表面解析などの基礎的検討による、実用化支援も実施する。

・また、国内外メーカーとの協業可能性の機運が高まってきていることから、将来の事業展開を見据えたうえで、新たな協業可能性を模索する予定である。

② オンサイト型膜分離反応プロセスの構築

・空気中から分離される窒素と炭化水素等から誘導される水素によるアンモニア合成は、世界での生産量は現在 1 億 6000 万トンを超え、工業プロセスとして最も重要なプロセスの一つとなっている。その

製造プロセスは、100年にわたりハーバー・ボッシュ法が君臨しているが、該プロセスは、400℃、10～20MPaといった高温・高圧条件下での操業が必須である。本反応は平衡制約下であり、高収率を得るには低温が好ましいが、20世紀に開発された工業触媒においては、反応生産性という点では、触媒活性が不十分である為、その分、反応温度を上げざるを得ず、それにより多少でも高い収率を達成するために高圧反応にせざるを得ないという自己撞着に押し入っていると見える。また、水素源となる炭化水素の供給制約からその製造拠点も限定され、大量集中生産型のプロセスとなっている。そのような理由から、アンモニアは、需要地までの長距離輸送が強いられ、また、危険物・液化毒性ガスであることから、その価格は、製造コストに加えて輸送・管理コストが上乘せされているのが実態である。そのような背景の下、温和な条件下で必要量をフレキシブルにオンサイトで生産できるプロセスの開発に対する期待が高まっている。

・上記のように、本エレクトライド触媒は、低温・低圧条件下でのアンモニア製造が可能な触媒となるため、既存ハーバー・ボッシュ設備のレトロフィット（触媒の入れ替え）により操業時のエネルギー使用量を著しく低減させる魅力的な省エネプロセスが設計可能であり、最終目標としては、世界における最大生産量であるアンモニアの数十万トン/年規模の工業プロセスに適用可能な反応分離プロセスを目指すべきであると考えますが、現状においては、その規模に対応できる分離膜の大量製造技術、モジュールのスケールアップ技術は開発途上でありまだまだ長い開発期間を要すると考えるのが妥当だろう。現実的な視点から実用技術の第一歩という意味で、本研究開発では、オンサイトで温和な条件下でアンモニアを製造する小型のプロセス開発を目指している。本プロセスの社会実装に向けては、既存のプロセスに対して圧倒的にコスト競争力を有するプロセスを構築すると共に如何にコンパクトな小型プロセスが設計できるかが重要な設計事項となる。また、小型プロセスにおいて未反応ガス、特に水素が残存した場合、その単価を考えると、極少量の水素をパーズするような場合でも全く経済性が出ないであろうことは容易に推測できるであろう。したがって、水素転化率を限りなく高転化率にできること、すなわち、残存窒素は多少残ってもそれは廃棄しても水素をなるべく高転化率にすることが望まれる。特に小型オンサイトプロセスにおいては未反応ガスのリサイクルは考慮しないプロセスを設計することが重要である。

・上記のように、汎用の高圧条件下で操業可能なエレクトライド型触媒を用いた NH₃ 合成触媒プロセスにおいて、生成物となる NH₃ を分離膜により反応系から回収しながら反応を行うことにより反応の平衡制約を **break** し、更なる反応の低圧化、高転化率化を図るプロセスは、建設費ならびに原料リサイクルの変動費の低減に大きく貢献することは明らかであるが、これは大型プラントの場合である。小型プラントの場合には大型プラントの機器数は同程度となる為、熱回収の点で相当不利になり、建設費の高騰、使用運転エネルギーの増加につながり、年産1万トン以下の生産量でリサイクルプロセスを組むことは相当不合理だと考えている。その観点で小型オンサイト型の反応分離であれば、分離膜の使用により原料のリサイクル量を限りなく小さくできることに加えて、小規模生産であれば必要な膜面積がそれほど大きくなることから、膜モジュールのコンパクト化という本質的に重要な事項を、そこそこの **numbering-up** によって解決できると考えることができる。技術的に解決すべき本質課題を前倒しで取り組むことに有為性があるという意味で、この規模での実用化は意味があるだろう。三菱ケミカルにおいては、本膜反応分離プロセスの有効性を実証すると共に、機能性無機材として戦略的に事業を展開している独自のゼオライト膜技術を駆使して革新的な **on site** 型小型プロセスを用いたアンモニア製造事業への貢献を図っていく計画である。

2) 電子材料への応用

- ・アモルファス C12A7 エレクトライド(a-C12A7:e-)と新透明アモルファス酸化物半導体 (ZSO) の組み合わせを利用した有機 EL 素子は、酸化物 TFT の駆動に有利な逆構造 OLED 素子において、ボトム、トップエミッションのいずれでも従来の Al/LiF を用いた順構造型の上回る発光特性を実現できるので、OLED-TV、有機 EL 照明、及び太陽電池の各メーカーと実装に向けた協業を展開中。更に新規ユーザーの開拓も実施中である。なお、サンプル供給、およびターゲット提供は旭硝子が担当した。
- ・有機 EL ディスプレイ製造装置メーカーと協業を開始し、サンプル提供を実施した。薄膜サンプル提供を実施しており、ターゲット提供を準備中である。
- ・有機 EL 照明メーカーとの協業を行い、サンプル提供を実施した。薄膜サンプル提供を、ターゲットサンプルの提供を実施し、有機 EL 素子の試作試験を行った。うち 1 社と特許共同出願を実施した。
- ・太陽電池メーカーとの協業において、サンプル提供として、ターゲット提供、薄膜サンプル提供を実施した。
- ・塗料メーカーとの協業において、サンプル提供として、薄膜サンプル提供を実施した。
- ・本研究を通じて開発した発光層材料（発光材料およびホスト材料）は、現在使用されている材料を超える特性を示している。今後、共同研究企業において、分子構造と素子構造の最適化を行い、パネルメーカーへの材料提供と共同研究を通じて社会実装を目指す。